

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 23/10		A1	(11) 国際公開番号 WO97/44389 (43) 国際公開日 1997年11月27日(27.11.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01691		(81) 指定国 CN, DE, KR, US. (22) 国際出願日 1997年5月20日(20.05.97)	
(30) 優先権データ 特願平8/127179 1996年5月22日(22.05.96)		JP	(81) 添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)			
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 伊地知靖人(IJICHI, Yasuhito)[JP/JP] 〒263 千葉県千葉市稻毛区黒砂3-9-7 106号 Chiba, (JP) 穂積英威(HOZUMI, Hidetake)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台西1-9-218 Chiba, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 久保山隆, 外(KUBOYAMA, Takashi et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社内 Osaka, (JP)			
(54) Title: POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION			
(54) 発明の名称 ポリプロピレン系樹脂組成物			
(57) Abstract A polypropylene resin composition comprising 5 to 95 % by weight of component (A) and 95 to 5 % by weight of component (B): (A): a crystalline polypropylene resin; and (B): a noncrystalline polypropylene resin containing n-hexane insolubles of not more than 2 % by weight as measured at a temperature of 25 °C. The composition is excellent in flexibility, heat resistance and scratch resistance and has high tensile elongation.			

(57) 要約

下記(A)成分5~95重量%及び(B)成分95~5重量%を含有するポリプロピレン系樹脂組成物。

(A) : 結晶性ポリプロピレン系樹脂

(B) : 温度25°Cにおけるn-ヘキサン不溶分が2重量%以下である非晶性ポリプロピレン系樹脂

本発明によれば柔軟性、耐熱性及び耐傷付き性に優れ、かつ高い引張伸びを有するポリプロピレン系樹脂組成物を提供することができる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドバ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	イスランド	NE	メキシコ	US	米国
CG	コンゴー	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スードン		
DK	デンマーク	LK	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明細書

ポリプロピレン系樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、柔軟性、耐熱性及び耐傷付き性に優れ、かつ高い引張伸びを有するポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

10

背景技術

ポリプロピレン系樹脂は、その優れた特徴を生かし、家電製品、自動車部品、雑貨品などの分野に広く利用されている。これらの分野に利用されるポリプロピレン系樹脂には、柔軟性、耐熱性及び耐傷付き性に優れ、かつ高い引張伸びを有することが要求されるが、その要求水準は、近年ますます高度化されつつある。かかる現状の下、従来のポリプロピレン系樹脂は必ずしも満足し得るものではなかった。

軟質性、耐熱性などをよくする目的で、主として沸騰ヘブタン可溶性ポリプロピレン 10～90重量%と沸騰ヘブタン不溶性ポリプロピレン 90～10重量%からなる組成物が開示されている（特公平7-119292号公報）。しかしながら、20 該ポリプロピレン系樹脂組成物は軟質化の効果において満足されるものではなかった。

本発明が解決しようとする課題は、柔軟性、耐熱性及び耐傷付き性に優れ、かつ高い引張伸びを有するポリプロピレン系樹脂組成物を提供する点に存する。

25 発明の開示

本発明は、(A) 結晶性ポリプロピレン系樹脂成分 5～95重量%及び(B) 温度 25°Cにおけるn-ヘキサン不溶分が2重量%以下である非晶性ポリプロピレン系樹脂成分 95～5重量%を含有するポリプロピレン系樹脂組成物に係るもの

である。

図面の簡単な説明

第1図は参考例1で作成した非晶性ポリプロピレンを示差走査熱量計で測定した示差熱と温度との関係を示すグラフ(DSCチャート)である。

第2図は参考例2で作成した非晶性ポリプロピレンのDSCチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の(A)成分は、結晶性ポリプロピレン系樹脂であり、プロピレンの単独重合体あるいはプロピレンと少量のエチレン又は／及び炭素数4以上(好ましくは4～12)のα-オレフィン(以下単にα-オレフィンと称する場合がある。)とのランダム又はブロック共重合体である。ランダム共重合体の場合、該共重合体中のエチレン又は／及び炭素数4以上のα-オレフィン共重合割合は、一般に合計で10重量%以下好ましくは0.5～7重量%であり、ブロック共重合体の場合、該共重合体中のエチレン及び／又は炭素数4以上のα-オレフィンの共重合割合は一般に合計で1～40重量%、好ましくは1～25重量%、さらには2～20重量%、特に好ましくは3～15重量%である。これらのポリプロピレン系重合体は、2種以上の重合体を併用したものであってもよい。ポリプロピレンの結晶性の指標としては例えば、融点、結晶融解熱量などが用いられ、融点は120℃～176℃、結晶融解熱量は60J/g～120J/gの範囲にあることが好ましい。結晶の融点が低すぎるもしくは融解熱量が低すぎると、材料の耐熱性が劣る結果となる。

(A)成分を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラー・ナッタ型触媒、特に遷移金属成分がチタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とし、電子供与性化合物を任意成分とする固体成分又は三塩化チタンとし、有機金属成分がアルミニウム化合物である触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによってプロピレン単独重合体を得たり、あるいはプロピレンとエチレン又は

炭素数4～12の α -オレフィン、より好ましくはエチレンを一段又は多段で共重合させることによってプロピレン共重合体を得たりする方法を挙げることができる。なお、市販の該当品を用いてもよい。

本発明の(B)成分は、温度25°Cにおけるn-ヘキサン不溶分が2重量%以下
5 である非晶性ポリプロピレン系樹脂であり、プロピレンの単独重合体である。

(B)成分は、温度25°Cにおけるn-ヘキサン不溶分が2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。該不溶分が過多であると非晶性ポリプロピレンの柔軟性が不十分であったり、また結晶性ポリプロピレンとのブレンド組成物の柔軟性が不十分であったり、耐傷付き性に劣ったりすることがある。なお、該不溶分の測定方
10 法は以下のとおりである。

- (i) 試料を1mm角程の大きさまで細断し、0.5gを目安としXg秤量する。
- (ii) 共栓付き三角フラスコに秤量した試料を入れ、酸化防止剤スマライザーB
HT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) 0.1wt%入りのn-ヘキサン溶媒250mlを加え、25°Cの恒温水槽中に24時間放置する。
15 (iii) シェーカーにフラスコをセットし、振とう数120rpmで1時間振とうする。
- (iv) 予め秤量した120メッシュ金網(Yg)を用いてろ過を行う。
- (v) ロ過を行った金網を真空乾燥機で80°C、3時間乾燥を行い、金網+不溶部の重量Zgを秤量する。
20 (vi) n-ヘキサン不溶部(wt%)を次式により求める。

$$n\text{-}\text{ヘキサン不溶部}(\text{wt}\%) = 100 \times (Z - Y) / X$$

(B)成分は、示差走査熱量計(DSC)で測定した場合1J/g以上の結晶融解ピーク及び結晶化ピークのいずれをも有しない非晶性ポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。なおかかるピークを有するものを用いた場合は非晶性ポリプロピレンの柔軟性が不十分であったり、また結晶性ポリプロピレンとのブレンド組成物の柔軟性が不十分であったり、耐傷付き性に劣ったりすることがある。非晶性ポリプロピレンは室温にてゴム様の性質をもち、加熱した際にガラス転移温度を示
25

すだけであり、この温度は好ましい非晶性ポリプロピレンの場合は0°C未満である。

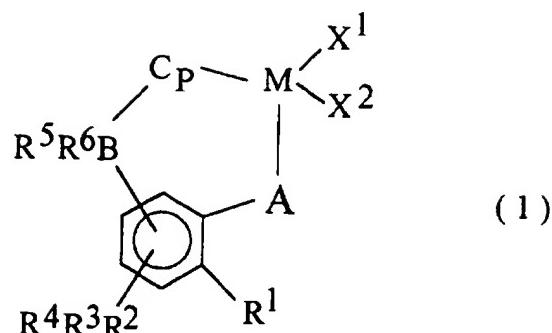
なお、示差走査式熱量計（DSC）の測定は昇温及び降温過程のいずれも10（°C／分）の速度で行う。

(B) 成分は、分子量分布不均一指数 M_w/M_n (M_w は重量平均分子量を表し、
5 M_n は数平均分子量を表す。) が5以下であることが好ましい。該指數が過大であると低分子量成分も増大し、結晶性ポリプロピレンとのブレンド組成物の引張伸びが低下したり、低分子量成分のブリードにより成形品がべとついたりする場合がある。

分子量分布の測定はゲルバーミエイションクロマトグラフ（GPC）法 (Waters社製、150CV ALC/GPC) により行った。溶出温度は140°C、
10 使用カラムは昭和電工社製Shodex Packed Column AT-806 M/S 8mmφ×250mm (2本)、分子量標準物質はポリスチレン (東ソー社製、分子量68-8, 400, 000) を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) を用い、この比 (M_w/M_n) を分子量分布不均一指數とした。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlの
15 オージクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とした。得られたサンプル溶液の400μlを装置の試料注入口より注入した。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。

(B) 成分の非晶性ポリプロピレンの極限粘度 [η] の測定は、70°Cキシレン中
20 でウベローデ粘度計を用いて行った。サンプルは300mgを100mlキシレンに溶解し、3mg/mlの溶液を調整した。さらに当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを70°C (±0.1°C) の恒温水槽中で測定した。それ
ぞれの濃度で3回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いた。

(B) 成分は、好ましくはメタロセン触媒を用い、プロピレンを重合して得られる
25 非晶性ポリプロピレン系樹脂である。ここで、好ましいメタロセン触媒としては、下記化学式(1)で表されるメタロセン遷移金属錯体をあげることができる。



(式中、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属元素を表し、Cpはシクロ pent ジエニル、置換シクロ pent ジエニル、インデニル、置換インデニル、フルオレニル又は置換フルオレニルを表す。Aは元素の周期律表の第16族の元素を表し、Bは元素の周期律表の第14族の元素を表す。X¹、X²は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1～20のアルコキシ基又は炭素原子数1～20のアミド基を表し、それらは同一でも異なってもよい。R¹～R⁶は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアミド基又は炭素原子数1～20のシリル基を表し、それらは同一でも異なってもよく、更にそれらは任意に結合して環を形成してもよい。)

かかる遷移金属錯体の具体例としては、例えばメチレン(シクロ pent ジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロ pent ジエニル)

チル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)

5 (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、
メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-
ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、
メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-
10 2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロ
ライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-
クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチル
15 シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロ
ライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブ
チル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシ
クロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チ
タニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-
10 フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブ
チルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル
-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロ
ペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニ
20 ウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブ
チル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチ
25 レン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-ク
ロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロ
ペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、
メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フ

エノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
5 (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
10 (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) テタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル)
15 (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)
20 (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル)
25 (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ

クロライド、メチレン(フルオレニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)

(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウム
5 ジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウム
10 ジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-
15 ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチ
20 ル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イ
25 ソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウム

ジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（トリメチルシリルシクロペニタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペントジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペントジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物、クロライドをプロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、n-ブトキシド、イソプロポキシドに変更した化合物、シクロペントジエニルをジメチルシクロペントジエニル、トリメチルシクロペントジエニル、n-ブチルシクロペントジエニル、tert-ブチルジメチルシリルシクロペントジエニル、インデニルに変更した化合物、3,5-ジメチル-2-フェノキシを2-フェノキシ、3-メチル-2-フェノキシ、3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ、3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ、3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ、3-トリメチルシリ

ルー 2-フェノキシに変更した化合物、メチレンをジエチルメチレンに変更した化合物などといった一般式(1)におけるBが炭素原子である遷移金属錯体ならびにジメチルシリル(シクロペントジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)
5 チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(5-メチル-3-トリメ
10 ルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペントジエニル)(3, 5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジク
15 ロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペントジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペントジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペントジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペントジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペントジエニル)(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(メチルシク

ロペントジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジ
クロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペントジエニル) (3-*tert*-ブ
チルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
メチルシリル (メチルシクロペントジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリ
5 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロベ
ンタジエニル) (3-*tert*-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニ
ウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペントジエニル) (3-*ter*
t-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリ
リル (メチルシクロペントジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタ
10 ニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペントジエニル) (2-
フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペント
ジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリ
リル (*n*-ブチルシクロペントジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)
チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペントジエニル) (3
15 -*tert*-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル
(*n*-ブチルシクロペントジエニル) (3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-
フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペント
ジエニル) (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
ライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペントジエニル) (5-メチル-3-
20 フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチ
ルシクロペントジエニル) (3-*tert*-ブチルジメチルシリル-5-メチル-
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペ
ンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウ
ムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシクロペントジエニル) (3-*te*
25 *r t*-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ
ルシリル (*n*-ブチルシクロペントジエニル) (3-*tert*-ブチル-5-クロ
ロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (*n*-ブチルシク
ロペントジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ

- ド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ)
チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニ
ル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t
5 ert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チ
タニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル)
(3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル
(tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-
メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-
ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)
- 10 チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニ
ル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
メチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル
ジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ
ルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチ
15 ルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-
ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-
フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペ
ンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウ
ムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3,
20 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テト
ラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
メチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキ
シ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエ
ニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリ
25 ル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノ
キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエ
ニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
ライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-

er t-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)

(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)

チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(5-メチル-3-ト
リメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フ
ルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウ
ムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-
5 クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニ
ル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタン
ジクロライドなどや、これらの化合物のシクロペンタジエニルをジメチルシクロペ
ンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、
10 n-プロピルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、sec
-ブチルシクロペンタジエニル、イソブチルシクロペンタジエニル、tert-ブ
チルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチ
ルインデニル、フェニルインデニルに変更した化合物、2-フェノキシを3-フェ
ニル2-フェノキシ、3-トリメチルシリル-2-フェノキシ、3-tert-ブ
15 チルジメチルシリル-2-フェノキシに変更した化合物、ジメチルシリルをジエチ
ルシリル、ジフェニルシリル、ジメトキシシリルに変更した化合物、チタニウムを
ジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物、クロリドをプロミド、アイオダイド、
ジメチルアミド、ジエチルアミド、n-ブトキシド、イソプロポキシドに変更した
化合物といった一般式(1)におけるBが炭素原子以外の元素の周期律表の第14
20 族の原子である遷移金属錯体が挙げられる。

本発明においては、一般式(1)で表される遷移金属錯体及び後述する化合物(X)、
あるいはさらに化合物(Y)を、重合時に任意の順序で投入し使用することができる
が、またそれらの化合物を予め接触させて得られた反応物を用いても良い。

[有機アルミニウム化合物(X)]

25 本発明において用いる化合物(X)としては、公知の有機アルミニウム化合物が
使用できる。好ましくは、(X1)一般式 $E^{1-a}AlZ_{3-a}$ で示される有機アル
ミニウム化合物、(X2)一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_n$ で示される構造を
有する環状のアルミノキサン、及び(X3)一般式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}$

$c AlE^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン（但し、 E^1 、 E^2 、 E^3 は、炭素数1～8の炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっていても良い。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、全てのZは同じであっても異なっていても良い。 a は $0 < a \leq 3$ の数で、 b は2以上の整数を、 c は1以上の整数を表す。）のうちのいずれか、あるいはそれらの2～3種の混合物を例示することができる。

一般式 $E^1_a AlZ_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物（X1）の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムハクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン（X2）、一般式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン（X3）における、 E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルベンチル基、ネオベンチル基等のアルキル基を例示することができる。 b は2以上の整数であり、 c は1以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、イソブチル基であり、 b は2～40、 c は1～40である。

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限は

なく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

〔化合物Y〕

本発明において化合物（Y）としては、（Y1）一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、（Y2）一般式 $Z^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、（Y3）一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物のいずれかを用いる。

一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物（Y1）において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1～20個の炭素原子を含む置換シリル基、1～20個の炭素原子を含むアルコキシ基または2～20個の炭素原子を含む2置換アミノ基であり、それらは同じであつても異なっていても良い。好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

ルイス酸（Y1）の具体例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3，5，6-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3，4，5-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（3，4，5-トリフルオロフェニル）ボラン、トリス（2，3，4-トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

一般式 $Z^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物（Y2）において、Z⁺は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の（Y1）における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

一般式 $Z^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンである Z^+ には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカ

チオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである Z^+ には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 2, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

また、一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物(Y3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の(Y1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である $(L-H)^+$ には、トリアルキル置換アンモニウム、N,N-ジアルキルアミニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ には、前述と同様のものが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ノルマルブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニ

リニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニ
リニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-
ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,
N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)
5 ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボ
レート、ジシクロヘキシリアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボ
レート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレー
ト、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)
ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフ
10 ェニル)ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ(ノルマル
ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、もしくは、
N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートで
ある。

(B) 成分を製造する方法としては、例えば、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘ
15 ブタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、
又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、
又はスラリー重合、ガス状のモノマー中の気相重合等が可能であり、また、連続
重合、回分式重合のどちらでも可能である。重合温度は、-50°C~200°Cの範
囲を取り得るが、特に、-20°C~100°Cの範囲が好ましく、重合圧力は、常圧
20 ~60 kg/cm² Gが好ましい。重合時間は、一般的に、使用する触媒の種類、
反応装置により適宜決定されるが、1分間~20時間の範囲を取ることができる。
また、重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもでき
る。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、(A)成分5~95重量%及び(B)
25 成分95~5重量%((A)+(B)=100重量%とする。)を含有する。なお、
好ましくは(A)成分90~20重量%及び(B)成分10~80重量%であり、
より好ましくは(A)成分70~30重量%及び(B)成分30~70重量%であ
る。(A)成分が過少((B)成分が過多)であると流動性が低くなり、成形加工

性に劣ったり、強度が不足したり、耐熱性が劣ったりし、一方(A)成分が過多((B)成分が過少)であると柔軟性に劣ったり、耐傷付き性に劣ったりする。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、必須の成分である(A)成分及び(B)成分に加えて、必要に応じて他のゴム成分例えば、エチレンープロピレン共重合体
5 ゴム、エチレンーブロビレンー非共役ジエン共重合体ゴム、エチレンーブテンー1
共重合体ゴム、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンブロック共重合体ゴム、ス
チレンーブタジエンースチレンブロック共重合体ゴム、スチレンーブタジエンラン
ダム共重合体ゴム、部分水添スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体ゴ
ム、部分水添スチレンーブタジエンランダム共重合体ゴム、スチレンーイソブレン
10 ブロック共重合体ゴム、部分水添スチレンーイソブレンブロック共重合体ゴムなど
を加えてもよい。また必要に応じて過酸化物の添加により架橋反応を行うことも可
能である。更に、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帶
電防止剤、顔料、充填剤、難燃剤を配合してもよい。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を得る方法として、各成分を、二軸押出機、
15 バンパリーミキサーなどにより溶融混練する方法をあげることができる。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、その優れた特徴を利用して、家電製品、
自動車部品、雑貨品などに最適に使用され得る。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示のためのも
のであり本発明を限定するものではない。

20 実施例 1、2 及び比較例 1～3

<非晶性ポリプロピレンの製造>

参考例 1

容量 2 リットルのセパラブルフラスコ反応器に、攪拌器、温度計、滴下ロート、
還流冷却管をつけて減圧にしたのち、窒素で置換した。このフラスコに乾燥したト
25 ルエン 1 リットルを重合溶媒として導入した。ここにプロピレン 8 N L / m i n を
常圧にて連続フィードし、溶媒温度を 30 °C とした。トリイソブチルアルミニウム
(以後 T I B A と略記) 1 . 2 5 m m o l を重合槽に添加した後、重合触媒として
(t - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル - η^5 - シクロペンタジエニル) シ

ランジクロロチタニウム 0.005 mmol を重合槽に添加した。その15秒後にトリフェニルカルボニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート 0.005 mmol を重合槽に添加し、重合を開始した。30分間の重合の結果、ポリプロピレン 43.9 g が得られた。

5 参考例2

参考例1において、重合触媒としてジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドを用いた以外は基本的に同様の方法で実施し、ポリプロピレン 65.6 g が得られた。表1に示す配合を、2軸のバッチ式混練機ラボプラスミル(東洋精機製)を用いて、温度 200°C 、スクリュー回転数 100 rpm で3分間混練を行った。該樹脂組成物を 200°C でプレスを行い 2 mm 厚のシートを作成した。物性試験はプレスシートから試験片を打ち抜き測定を行った。

第1表の実施例及び比較例に記した諸特性は次の方法により測定した。

- (1) 硬度: ASTM D2240
- 15 (2) 曲げ試験: JIS K7203
- (3) 引張試験: JIS K6301 3号ダンベルを用い、引張速度 $200(\text{m}/\text{min})$ にて試験を行った。
- 20 (4) 耐傷付き性試験: 表面性測定機 トライボギア(新東科学製)を用い 500 g の荷重を載せた引挿針で試料の 2 mm 厚プレスシートを一定速度で引き挿くことにより傷を付けた。その傷深さを接触式の表面粗さ計 サーフコム(東京精密製)で μm オーダーの尺度で測定した。
- (5) ヘイス: JIS K7105 2 mm 厚のプレスシートについて測定を行った。

第1表

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
5	配合					
	(A) *1					
	量 wt%	50	50	50	50	50
	(B)					
	種類 *2	B-1	B-2	B-3	-	-
10	特性					
	n-Hex 不溶分 wt% *3	0	0.04	22.44		
	結晶ピーク *4	なし	なし	あり		
	Mw/Mn	3.2	3.3	19.0		
	量 wt%	50	50	50	0	0
15	(C)					
	種類 *5	-	-	-	C-1	C-2
	量 wt%	0	0	0	50	50
	結晶ピーク *4				あり	あり
	評価					
20	硬度 ショア-A	93	92	93	96	93
	ショア-D	53	50	53	54	56
	曲げ弾性率 kgf/cm ²	1550	2060	3280	4110	4700
	引張強度 kgf/cm ²	81	95	57	99	129
	引張伸び %	560	640	10	250	20
25	傷深さ μm	32	28	121	117	70
	ヘイズ(2mm) %	94	97	89	97	91
	PP 結晶融解熱量 mJ/mg	52.0	50.4	57.8	48.6	50.4

*1 (A) : 230°C、2.16kg荷重のMIが14(g/10min)である

結晶性ホモポリプロピレン

*2 (B)

B-1 : 参考例1で作成した非晶性ポリプロピレン。70°Cのキシレンを溶媒として測定した固有粘度 [η] は2.26 (dl/g) であった。第1図にDSCチャートを示す。

B-2 : 参考例2で作成した非晶性ポリプロピレン。70°Cのキシレンを溶媒として測定した固有粘度 [η] は2.96 (dl/g) であった。第2図にDSCチャートを示す。

B-3 : アタクチックポリプロピレン スミチックSK-11C (住友化学工業株式会社製) チタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラー・ナッタ型触媒により重合されたものである。B型粘度計を用いて170°Cで測定した溶融粘度は300~5000 cpsである。

*3 n-Hex不溶分 : 温度25°Cにおけるn-ヘキサン不溶分

*4 結晶ピーク : 示差走査熱量計 (DSC) で測定した場合の結晶融解ピーク及び結晶化ピークの有無

*5 (C)

C-1 : エチレンプロピレンゴム (EPR) タフマーS4030 (三井石油化学会製) プロピレン含量 = 63 wt%、ムーニー粘度 (ML₁₊₄ 121°C) = 48

C-2 : エチレンブテンゴム (EBR) エスプレンSPO N0394 (住友化学製) ブテン含量 = 17 wt%、230°C、2.16 kg荷重のMIが7.3 (g/10 min)

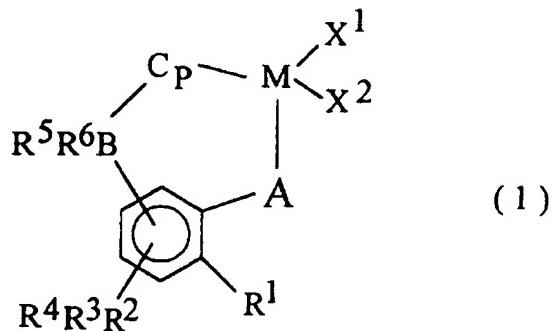
第1表に示した結果から次のことがわかる。本発明の条件を充足する実施例1及び実施例2はすべての評価項目において満足すべき結果を示している。一方、(B)成分として結晶性のポリプロピレンを用いた比較例1並びに(B)成分のポリプロピレンに代えてエチレン-プロピレン共重合体を用いた比較例2及びエチレン-ブテン共重合体を用いた比較例3は、いずれも、曲げ弾性率が高く（すなわち、柔軟性に劣る）、引張伸びが低く、耐傷付き性に劣る。

産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明により、柔軟性、耐熱性及び耐傷付き性に優れ、かつ高い引張伸びを有するポリプロピレン系樹脂組成物を提供することができる。

請求の範囲

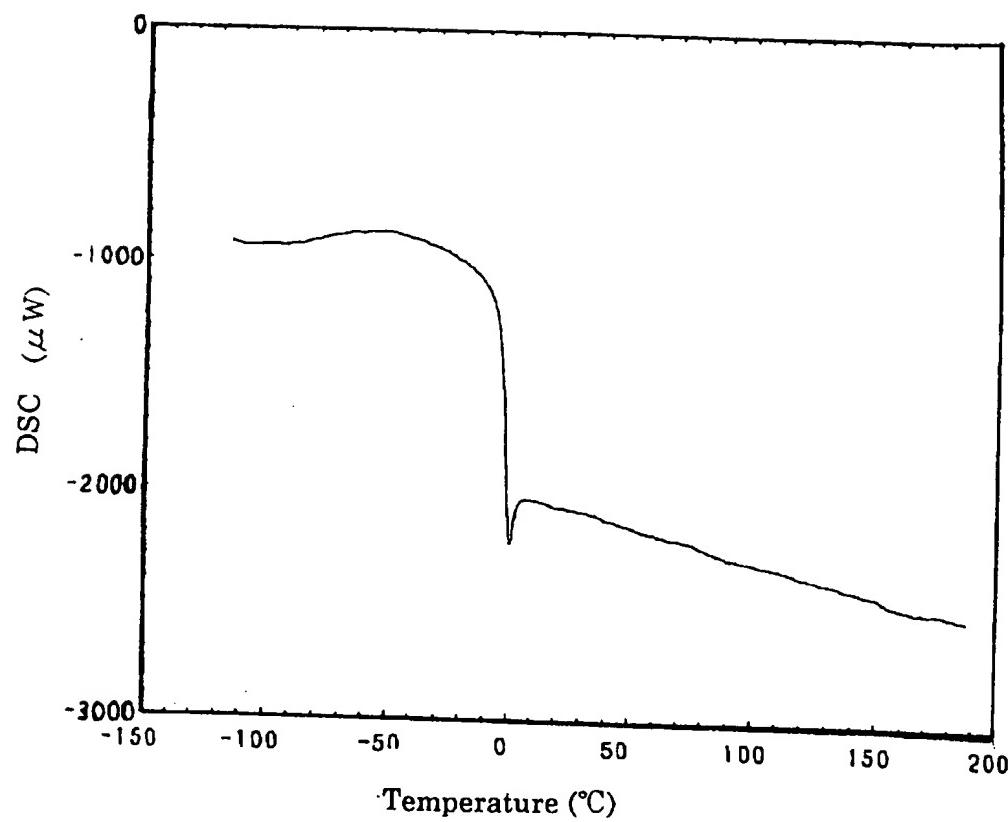
1. (A) 結晶性ポリプロピレン系樹脂成分 5 ~ 95 重量% 及び (B) 温度 25 °C における n-ヘキサン不溶分が 2 重量% 以下である非晶性ポリプロピレン系樹脂成分 95 ~ 5 重量% を含有するポリプロピレン系樹脂組成物。
2. (B) 成分が示差走査熱量計で測定した場合、1 J/g 以上の結晶融解ピーク及び結晶化ピークのいずれをも有しない非晶性ポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第 1 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
3. (B) 成分の分子量分布不均一指数 M_w/M_n (M_w は重量平均分子量を表し、 M_n は数平均分子量を表す。) が 5 以下である請求の範囲第 1 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
4. 非晶性ポリプロピレン系樹脂 (B) の温度 25 °C における n-ヘキサン不溶分が 1 重量% 以下である請求の範囲第 1 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
5. (B) 成分がメタロセン触媒を用いて得られる非晶性ポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第 1 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。
6. メタロセン触媒が下記化学式 (1) で表される請求の範囲第 5 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。



(式中、Mは元素の周期律表の第4族の遷移金属元素を表し、Cpはシクロペンタジエニル、置換シクロペンタジエニル、インデニル、置換インデニル、フルオレニル又は置換フルオレニルを表す。Aは元素の周期律表の第16族の元素を表し、Bは元素の周期律表の第14族の元素を表す。X¹、X²は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、

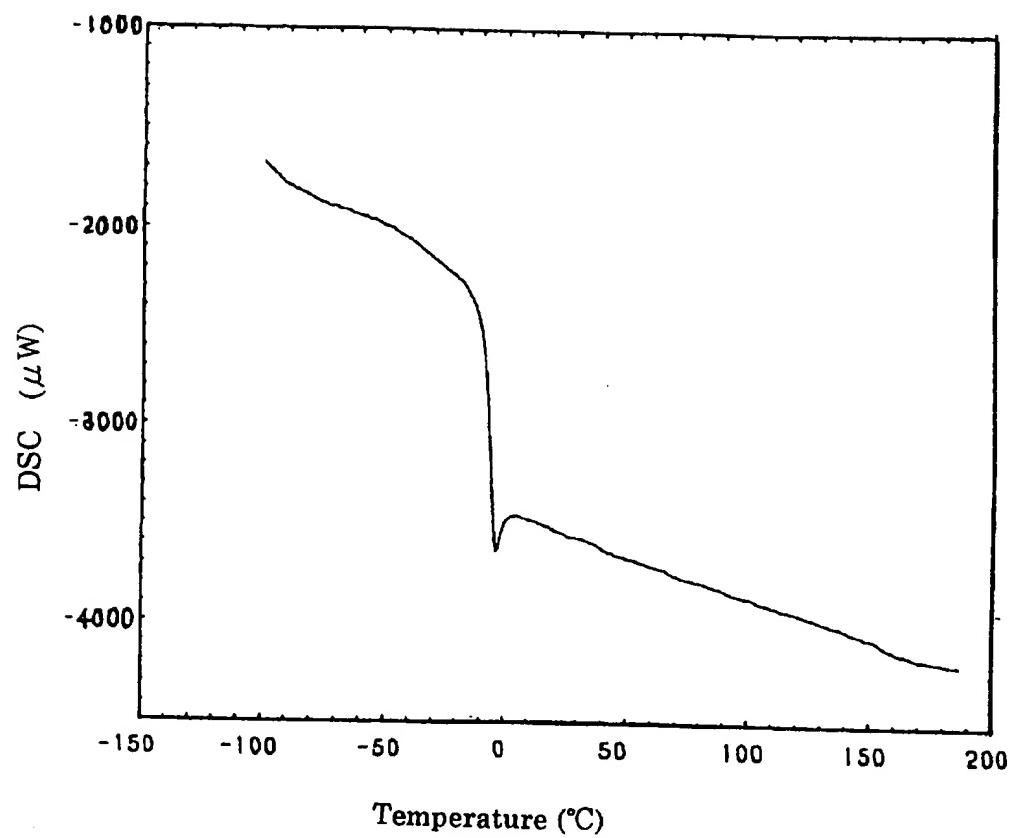
- 炭素原子数 1～20 のアルコキシ基又は炭素原子数 1～20 のアミド基を表し、それらは同一でも異なってもよい。R¹～R⁶ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、炭素原子数 1～20 のアミド基又は炭素原子数 1～20 のシリル基を表し、それらは同一でも異なってもよく、更にそれらは任意に結合して環を形成してもよい。)
7. (A) 成分が 120°C～176°C の融点、60 J/g～120 J/g の結晶融解熱量を有する結晶性ポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第 1 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

1 / 2



第 1 図

2 / 2



第 2 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L23/10-16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-206921, A (Tonen Corp.), August 8, 1995 (08. 08. 95), Claim (Family: none)	1 - 7
A	JP, 3-14851, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), January 23, 1991 (23. 01. 91), Example (Family: none)	7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search August 12, 1997 (12. 08. 97)	Date of mailing of the international search report August 19, 1997 (19. 08. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/01691

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁶ C08L 23/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl⁶ C08L 23/10-16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-206921, A (東燃株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 3-14851, A (出光石油化学株式会社) 23. 1月. 1991 (23. 01. 91), 実施例, (ファミリーなし)	7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 97

国際調査報告の発送日

19.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

油科 壮一

印 4 J 9363

電話番号 03-3581-1101 内線 3459